



09/988685 #3

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年11月12日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-345725

出 願 人  
Applicant(s):

キヤノン販売株式会社  
株式会社半導体プロセス研究所

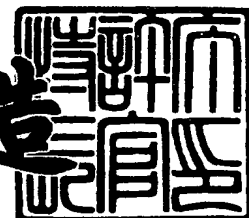
RECEIVED  
DEC 21 2001  
TC 2800 MAIL ROOM

RECEIVED  
FEB 21 2002  
Technology Center 2600  
RECEIVED  
FEB 26 2002  
TC 2800 MAIL ROOM

2001年12月 7日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3106999

【書類名】 特許願

【整理番号】 SPL99

【提出日】 平成13年11月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/322  
H01L 21/461

【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

【請求項の数】 24

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区港南 2 - 1 3 - 2 9 株式会社半導体プロセス  
    研究所内

    【氏名】 塩谷 喜美

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区港南 2 - 1 3 - 2 9 株式会社半導体プロセス  
    研究所内

    【氏名】 大平 浩一

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区港南 2 - 1 3 - 2 9 株式会社半導体プロセス  
    研究所内

    【氏名】 前田 和夫

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区三田 3 - 1 1 - 2 8 キヤノン販売株式会社内

    【氏名】 鈴木 智美

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区三田 3 - 1 1 - 2 8 キヤノン販売株式会社内

    【氏名】 山本 陽一

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区三田 3 - 1 1 - 2 8 キヤノン販売株式会社内

    【氏名】 小竹 勇一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区三田 3 - 1 1 - 2 8 キヤノン販売株式会社内

【氏名】 猪鹿倉 博志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区三田 3 - 1 1 - 2 8 キヤノン販売株式会社内

【氏名】 大河原 昭司

【特許出願人】

【識別番号】 390002761

【氏名又は名称】 キヤノン販売株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 391007873

【氏名又は名称】 株式会社半導体プロセス研究所

【代理人】

【識別番号】 100091672

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町 3 丁目 1 1 番 7 号 山西ビル  
4 階

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡本 啓三

【電話番号】 03-3663-2663

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-366358

【出願日】 平成12年11月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013701

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9716147

【包括委任状番号】 9722731

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $N_2$  又は  $N_2O$  を含む処理ガスをプラズマ化し、該プラズマ化した処理ガスに銅配線層の表面を曝すことにより、該銅配線層の表層部を改質して銅拡散防止層にする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】 前記処理ガスに炭化水素を添加することを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】 前記炭化水素は  $CH_4$  又は  $C_2H_2$  であることを特徴とする請求項 2 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】  $N_2$  と  $NH_3$  とを含む処理ガスをプラズマ化し、該プラズマ化した処理ガスに銅配線層の表面を曝すことにより、該銅配線層の表層部を改質して銅拡散防止層にする半導体装置の製造方法。

【請求項 5】 前記銅配線層の表層部を改質する前に、該銅配線層の表面を  $NH_3$  プラズマに曝すことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】 前記銅配線層の表層部を改質後、前記銅配線層上にシリコン含有絶縁膜を形成することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 前記シリコン含有絶縁膜を成膜後、 $NH_3$ 、 $N_2$ 、及び  $N_2O$  のうちの少なくとも一を含む処理ガスをプラズマ化し、該プラズマ化した処理ガスに前記シリコン含有絶縁膜を曝すことを特徴とする請求項 6 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】 前記シリコン含有絶縁膜上に層間絶縁膜を形成し、  
前記シリコン含有絶縁膜と前記層間絶縁膜とを貫くビアホールを形成し、  
前記銅配線層と電氣的に接続されるプラグを前記ビアホール内に埋め込み、  
前記層間絶縁膜上に、前記プラグと電氣的に接続される上部配線を形成することを特徴とする請求項 6 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】 シリコン含有絶縁膜を銅配線層上に形成し、

$\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、及び $\text{N}_2\text{O}$ のうちの少なくとも一を含む処理ガスをプラズマ化して、前記シリコン含有絶縁膜を前記プラズマ化された処理ガスに曝して改質する半導体装置の製造方法。

【請求項 1 0】 前記シリコン含有絶縁膜を形成する前に、前記銅配線層の表面を $\text{NH}_3$  プラズマに曝すことを特徴とする請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 1】 前記シリコン含有絶縁膜を改質後、該シリコン含有絶縁膜上に層間絶縁膜を形成し、

前記シリコン含有絶縁膜と前記層間絶縁膜とを貫くビアホールを形成し、

前記銅配線層と電氣的に接続されるプラグを前記ビアホール内に埋め込み、

前記層間絶縁膜上に、前記プラグと電氣的に接続される上部配線を形成することを特徴とする請求項 9 又は請求項 1 0 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 2】 前記層間絶縁膜は、FSG 膜又は多孔質 $\text{SiO}_2$  膜であることを特徴とする請求項 8 乃至請求項 1 1 のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 3】 前記シリコン含有絶縁膜は、 $\text{SiOCH}$ 系、 $\text{SiO}$ 系、 $\text{SiN}$ 系、 $\text{SiONCH}$ 系、 $\text{SiCH}$ 系、及び $\text{SiCNH}$ 系の膜のいずれかであることを特徴とする請求項 6 乃至請求項 1 2 のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 4】 前記 $\text{SiOCH}$ 系の膜は、シロキサン結合を有する化合物を含む反応ガスを用いた化学的気相成長法により形成されることを特徴とする請求項 1 3 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 5】 前記 $\text{SiONCH}$ 系の膜は、シロキサン結合を有する化合物と $\text{N}_2\text{O}$ とを含む反応ガスを用いた化学的気相成長法により形成されることを特徴とする請求項 1 3 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 6】 前記シロキサン結合を有する化合物は、 $\text{HMDSO}((\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{O})$ 、 $\text{OMCTS}((\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_4\text{O}_4)$ 、 $\text{HEDS}((\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\text{O})$ 、 $\text{TMDS}((\text{SiH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{O})$ 、 $\text{TEDS}((\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{O})$ 、 $\text{TMCTS}((\text{SiH}(\text{CH}_3$

))<sub>4</sub>O<sub>4</sub> )、TECTS ( (SiH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>))<sub>4</sub>O<sub>4</sub> ) のいずれか一であることを特徴とする請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 7】 前記 SiN 系の膜は、SiH<sub>4</sub> と N<sub>2</sub>O とを含む反応ガスを用いた化学的気相成長法により形成されることを特徴とする請求項 1 3 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 8】 前記反応ガスに NH<sub>3</sub> が添加されることを特徴とする請求項 1 7 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 9】 前記 SiO 系の膜は、有機シラン含む反応ガスを用いた化学的気相成長法により形成されることを特徴とする請求項 1 3 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 2 0】 前記 SiCH 系の膜は、有機シランと炭化水素とを含む反応ガスを用いた化学的気相成長法により形成されることを特徴とする請求項 1 3 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 2 1】 前記 SiCNH 系の膜は、NH<sub>3</sub> と、有機シランと、炭化水素とを含む反応ガスを用いた化学的気相成長法により形成されることを特徴とする請求項 1 3 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 2 2】 前記有機シランは、TMS (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) であることを特徴とする請求項 1 9 乃至請求項 2 1 のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 2 3】 前記炭化水素は、CH<sub>4</sub> 又は C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> であることを特徴とする請求項 2 0 又は請求項 2 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 2 4】 請求項 1 乃至請求項 2 3 のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法によって製造された半導体装置。

# 【発明の詳細な説明】

## 【0 0 0 1】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置及びその製造方法に関し、より詳細には、銅配線層中の銅が拡散するのを防ぐのに有用な技術に関する。

## 【0 0 0 2】

## 【従来の技術】

近年、L S I 等の半導体素子の動作速度を速めるために、層間絶縁膜として低誘電率を有する絶縁膜（以下、低誘電率膜と称す）が銅配線層上に形成された構造が採用されつつある。この構造では、銅配線層上に層間絶縁膜としての低誘電率膜を形成し、その後、銅配線層に通じるビアホールをこの低誘電率膜に形成する。このビアホールを形成する際には、銅配線層のエッチングストップ膜としての機能と、銅拡散防止膜としての機能とを有するブロック絶縁膜が銅配線層上に形成される。

## 【0003】

従来、このブロック絶縁膜としては、銅拡散防止能力に優れたシリコン窒化膜（以下、SiN膜と称す）が用いられている。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、SiN膜は比誘電率が約7程度と高く、半導体装置の動作速度を遅くしてしまうという問題がある。

## 【0005】

また、SiN膜以外に、メチルシラン（ $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ）と $\text{CH}_4$ とから成る反応ガスや、有機シランと $\text{CH}_4$ とから成る反応ガスを用いるCVD法（化学的気相成長法）で形成された低誘電率膜をブロック膜として用いることが知られている。しかし、このようにして形成された低誘電率膜は、膜中に多くのSi-C結合が形成されてしまう。Si-C結合は膜のリーク電流が増大する原因になるので、上により形成されたブロック膜はリーク電流が大きいという問題を有する。

## 【0006】

本発明は、係る従来例の問題点に鑑みて創作されたものであり、銅配線層中の銅が拡散するのを防ぐことができる新規な半導体装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】



上記した課題は、第 1 の発明である、 $N_2$  又は  $N_2O$  を含む処理ガスをプラズマ化し、該プラズマ化した処理ガスに銅配線層の表面を曝すことにより、該銅配線層の表層部を改質して銅拡散防止層にする半導体装置の製造方法によって解決する。

## 【 0 0 0 8 】

又は、第 2 の発明である、前記処理ガスに炭化水素を添加することを特徴とする第 1 の発明に記載の半導体装置の製造方法によって解決する。

## 【 0 0 0 9 】

又は、第 3 の発明である、前記炭化水素は  $CH_4$  又は  $C_2H_2$  であることを特徴とする第 2 の発明に記載の半導体装置の製造方法によって解決する。

## 【 0 0 1 0 】

又は、第 4 の発明である、 $N_2$  と  $NH_3$  とを含む処理ガスをプラズマ化し、該プラズマ化した処理ガスに銅配線層の表面を曝すことにより、該銅配線層の表層部を改質して銅拡散防止層にする半導体装置の製造方法によって解決する。

## 【 0 0 1 1 】

又は、第 5 の発明である、前記銅配線層の表層部を改質する前に、該銅配線層の表面を  $NH_3$  プラズマに曝すことを特徴とする第 1 の発明乃至第 4 の発明のいずれかに記載の半導体装置の製造方法によって解決する。

## 【 0 0 1 2 】

又は、第 6 の発明である、前記銅配線層の表層部を改質後、前記銅配線層上にシリコン含有絶縁膜を形成することを特徴とする第 1 の発明乃至第 5 の発明のいずれかに記載の半導体装置の製造方法によって解決する。

## 【 0 0 1 3 】

又は、第 7 の発明である、前記シリコン含有絶縁膜を成膜後、 $NH_3$ 、 $N_2$ 、及び  $N_2O$  のうちの少なくとも一を含む処理ガスをプラズマ化し、該プラズマ化した処理ガスに前記シリコン含有絶縁膜を曝すことを特徴とする第 6 の発明に記載の半導体装置の製造方法によって解決する。

## 【 0 0 1 4 】

又は、第 8 の発明である、前記シリコン含有絶縁膜上に層間絶縁膜を形成し、

前記シリコン含有絶縁膜と前記層間絶縁膜とを貫くビアホールを形成し、前記銅配線層と電氣的に接続されるプラグを前記ビアホール内に埋め込み、前記層間絶縁膜上に、前記プラグと電氣的に接続される上部配線を形成することを特徴とする第 6 の発明に記載の半導体装置の製造方法によって解決する。

## 【 0 0 1 5 】

又は、第 9 の発明である、シリコン含有絶縁膜を銅配線層上に形成し、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、及び $\text{N}_2\text{O}$ のうちの少なくとも一を含む処理ガスをプラズマ化して、前記シリコン含有絶縁膜を前記プラズマ化された処理ガスに曝して改質する半導体装置の製造方法によって解決する。

## 【 0 0 1 6 】

又は、第 1 0 の発明である、前記シリコン含有絶縁膜を形成する前に、前記銅配線層の表面を $\text{NH}_3$  プラズマに曝すことを特徴とする第 9 の発明に記載の半導体装置の製造方法によって解決する。

## 【 0 0 1 7 】

又は、第 1 1 の発明である、前記シリコン含有絶縁膜を改質後、該シリコン含有絶縁膜上に層間絶縁膜を形成し、前記シリコン含有絶縁膜と前記層間絶縁膜とを貫くビアホールを形成し、前記銅配線層と電氣的に接続されるプラグを前記ビアホール内に埋め込み、前記層間絶縁膜上に、前記プラグと電氣的に接続される上部配線を形成することを特徴とする第 9 の発明又は第 1 0 の発明に記載の半導体装置の製造方法によって解決する。

## 【 0 0 1 8 】

又は、第 1 2 の発明である、前記層間絶縁膜は、FSG膜又は多孔質 $\text{SiO}_2$ 膜であることを特徴とする第 8 の発明乃至第 1 1 の発明のいずれか一に記載の半導体装置の製造方法によって解決する。

## 【 0 0 1 9 】

又は、第 1 3 の発明である、前記シリコン含有絶縁膜は、 $\text{SiOCH}$ 系、 $\text{SiO}$ 系、 $\text{SiN}$ 系、 $\text{SiONCH}$ 系、 $\text{SiCH}$ 系、及び $\text{SiCNH}$ 系の膜のいずれかであることを特徴とする第 6 の発明乃至第 1 2 の発明のいずれか一に記載の半導体装置の製造方法によって解決する。

## 【0020】

又は、第14の発明である、前記SiOCH系の膜は、シロキサン結合を有する化合物を含む反応ガスを用いた化学的気相成長法により形成されることを特徴とする第13の発明に記載の半導体装置の製造方法によって解決する。

## 【0021】

又は、第15の発明である、前記SiONCH系の膜は、シロキサン結合を有する化合物とN<sub>2</sub>Oとを含む反応ガスを用いた化学的気相成長法により形成されることを特徴とする第13の発明に記載の半導体装置の製造方法によって解決する。

## 【0022】

又は、第16の発明である、前記シロキサン結合を有する化合物は、HMDSO((Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)、OMCTS((Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)、HEDS((Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)、TMDS((SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)、TEDS((SiH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)、TMCTS((SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)、TECTS((SiH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)のいずれかであることを特徴とする第14の発明又は第15の発明に記載の半導体装置の製造方法によって解決する。

## 【0023】

又は、第17の発明である、前記SiN系の膜は、SiH<sub>4</sub>とN<sub>2</sub>Oとを含む反応ガスを用いた化学的気相成長法により形成されることを特徴とする第13の発明に記載の半導体装置の製造方法によって解決する。

## 【0024】

又は、第18の発明である、前記反応ガスにNH<sub>3</sub>が添加されることを特徴とする第17の発明に記載の半導体装置の製造方法によって解決する。

## 【0025】

又は、第19の発明である、前記SiO系の膜は、有機シラン含む反応ガスを用いた化学的気相成長法により形成されることを特徴とする第13の発明に記載の半導体装置の製造方法によって解決する。

## 【0026】

又は、第 2 0 の発明である、前記 SiCH 系の膜は、有機シランと炭化水素とを含む反応ガスを用いた化学的気相成長法により形成されることを特徴とする第 1 3 の発明に記載の半導体装置の製造方法によって解決する。

【 0 0 2 7 】

又は、第 2 1 の発明である、前記 SiCNH 系の膜は、 $\text{NH}_3$  と、有機シランと、炭化水素とを含む反応ガスを用いた化学的気相成長法により形成されることを特徴とする第 1 3 の発明に記載の半導体装置の製造方法によって解決する。

【 0 0 2 8 】

又は、第 2 2 の発明である、前記有機シランは、 $\text{TMS} (\text{Si} (\text{CH}_3)_4)$  であることを特徴とする第 1 9 の発明乃至第 2 1 の発明のいずれかに記載の半導体装置の製造方法によって解決する。

【 0 0 2 9 】

又は、第 2 3 の発明である、前記炭化水素は、 $\text{CH}_4$  又は  $\text{C}_2\text{H}_2$  であることを特徴とする第 2 0 の発明又は第 2 1 の発明に記載の半導体装置の製造方法によって解決する。

【 0 0 3 0 】

又は、第 2 4 の発明である、第 1 の発明乃至第 2 3 の発明のいずれかに記載の半導体装置の製造方法によって製造された半導体装置によって解決する。

【 0 0 3 1 】

次に、本発明の作用について説明する。

【 0 0 3 2 】

本発明に係る半導体装置の製造方法によれば、 $\text{N}_2$  又は  $\text{N}_2\text{O}$  を含む処理ガスをプラズマ化し、該プラズマ化した処理ガスに銅配線層の表面を曝す。或いは、これに代えて、 $\text{N}_2$  と  $\text{NH}_3$  とを含む処理ガスをプラズマ化し、該プラズマ化した処理ガスに銅配線層の表面を曝しても良い。

【 0 0 3 3 】

調査結果によれば、これらのプラズマ処理により銅配線層の表層部が改質され、該表層部が銅拡散防止層として機能することが明らかとなった。このことは、銅配線層自身が銅の拡散を防ぐ機能を備えたことを意味するので、該銅配線層上

に形成される銅拡散防止膜（ブロック絶縁膜等）に高い銅拡散防止能力を求める必要が無くなり、銅拡散防止能力に優れているとして従来用いられている SiN 膜のような高誘電率膜を用いる必要が無い。

## 【 0 0 3 4 】

従って、本発明では、従来例に係る高誘電率膜に代えて、SiOCH系、SiO系、SiONCH系、SiCH系、及びSiCNH系等の誘電率がそれほど高くないシリコン含有絶縁膜を銅配線層上に形成することができるようになる。なお、誘電率の高さが問題にならない場合は、SiN系の膜も形成して良い。

## 【 0 0 3 5 】

そして、このシリコン含有絶縁膜上に所謂ダマシン構造を形成しても良い。ダマシン構造を得るには、上記シリコン含有絶縁膜上に層間絶縁膜を形成し、該シリコン含有絶縁膜と層間絶縁膜とを貫くビアホールを形成し、上記銅配線層と電氣的に接続されるプラグを上記ビアホール内に埋め込み、上記層間絶縁膜上に、上記プラグと電氣的に接続される上部配線を形成すれば良い。上記したように、銅配線層の表層部が改質され、該表層部が銅拡散防止層として機能するので、シリコン含有絶縁膜や層間絶縁膜に銅が拡散するのが防がれる。

## 【 0 0 3 6 】

なお、銅配線層の表層部を改質する前に、銅配線層の表面を $\text{NH}_3$  プラズマに曝すと、銅配線の表面に形成されている自然酸化膜を除去することができる。このように自然酸化膜が除去されると、銅配線層の上に形成される膜が該銅配線層から剥離し難くなる。

## 【 0 0 3 7 】

更にまた、上のように銅配線層の表層部を改質するのではなく、シリコン含有絶縁膜を銅配線層上に形成し、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、及び $\text{N}_2\text{O}$ のうちの少なくとも一を含む処理ガスをプラズマ化して、上記シリコン含有絶縁膜を上記プラズマ化された処理ガスに曝して良い。調査結果によると、このプラズマ処理によりシリコン含有絶縁膜が改質され、該シリコン含有絶縁膜が銅拡散防止膜としての機能を備えることが明らかとなった。

## 【 0 0 3 8 】

改質されるべきシリコン含有絶縁膜としては、例えばSiOCH系、SiO系、SiN系、SiONCH系、SiCH系、及びSiCNH系等の膜がある。

## 【0039】

これらの膜のうち、SiOCH系及びSiONCH系の膜は、シロキサン結合を有する化合物を含む反応ガスを用いた化学的気相成長法により形成され得る。シロキサン結合を有する化合物を用いると、誘電率が低く且つリーク電流の抑えられたSiOCH系及びSiONCH系の膜が形成できる。従って、SiOCH系及びSiONCH系の膜では、従来のようにリーク電流が増大するという問題や、SiN膜のように高誘電率に起因して半導体装置の動作速度を遅くしてしまうという問題が生じない。

## 【0040】

また、このように改質されたシリコン含有絶縁膜上に、所謂ダマシン構造を形成しても良い。ダマシン構造を得るには、改質されたシリコン含有絶縁膜上に層間絶縁膜を形成し、該シリコン含有絶縁膜と層間絶縁膜とを貫くビアホールを形成し、上記銅配線層と電氣的に接続されるプラグを上記ビアホール内に埋め込み、上記層間絶縁膜上に、上記プラグと電氣的に接続される上部配線を形成すれば良い。上記したように、改質されたシリコン含有絶縁膜が銅拡散防止膜として機能するので、シリコン含有絶縁膜や層間絶縁膜に銅が拡散するのが防がれる。

## 【0041】

## 【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

## 【0042】

(1) 本実施形態で用いる半導体製造装置についての説明

図1は、本実施形態で用いる半導体製造装置の断面図である。

## 【0043】

図1において、101は成膜やプラズマ処理を行うためのチャンバであり、その内部には対向する2つの電極、すなわち下部電極102と上部電極104とが備えられている。上部、下部電極102、104は、概略円形の平面形状を有し、その直径は約230mmである。

【0044】

また、下部電極102は、被堆積基板103を載置する載置台を兼ねている。そしてこの下部電極102には、被堆積基板103を所望の温度に加熱するためのヒータ（図示せず）が内蔵されている。図中、105は、このヒータに電力を供給するための電力供給配線である。

【0045】

更に、上部電極104は、チャンバ101内にガスを供給するためのシャワーヘッドを兼ねている。

【0046】

これら2つの電極（104、102）には、それぞれ第1の高周波電源107と第2の高周波電源109とが接続されている。そして、これらの高周波電源（107、109）のいずれか一方、又は両方を用いてチャンバ101内のガスに高周波電力を供給することにより、該ガスをプラズマ化することができる。

【0047】

なお、上部電極104にはガス導入口108が備えられており、そこからチャンバ101へガスが導入される。そして、チャンバ101には排気口106が設けられており、チャンバ101内に導入されたガスは該排気口106から排出され、チャンバ101内が減圧される。

【0048】

（2）本発明の実施の形態に係る半導体装置の製造方法についての説明

次に、本実施形態に係る半導体装置の製造方法について説明する。本実施形態で半導体装置を製造するには、次の第1及び第2の方法がある。

【0049】

①第1の方法

まず最初に、第1の方法について、図2（a）～（c）を参照しながら説明する。

【0050】

この方法では、最初に、図2（a）に示すように、 $\text{SiO}_2$ 膜等の下地絶縁膜112上に銅配線層110を形成して成る被堆積基板103を下部電極102（

図 1 参照) 上に載置する。なお、下地絶縁膜 1 1 2 は、不図示のシリコン基板上に形成されている。

# 【 0 0 5 1 】

次いで、図 2 (b) に示すように、銅配線層 1 1 0 の表面を、下記の (条件 A) に従ってプラズマ処理することにより、銅配線層 1 1 0 の表面を改質する。

# 【 0 0 5 2 】

(条件 A)

- ・被堆積基板 1 0 3 の温度・・・3 7 5℃
- ・チャンバ 1 0 1 内の圧力・・・0. 5 ～ 1. 0 T o r r
- ・第 1 の高周波電源 1 0 7 の周波数・・・1 3. 5 6 M H z
- ・第 1 の高周波電源 1 0 7 のパワー・・・0 W
- ・第 2 の高周波電源 1 0 9 の周波数・・・3 8 0 K H z
- ・第 2 の高周波電源 1 0 9 のパワー・・・1 5 0 W
- ・処理時間・・・3 0 s e c
- ・処理ガス流量・・・表 1 参照

# 【 0 0 5 3 】

【表 1】

処理ガス		ガス流量(sccm)			
		N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
①	N <sub>2</sub>	100			
②	N <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> O	200	100		
③	N <sub>2</sub> +NH <sub>3</sub>	200		100	
④	N <sub>2</sub> +C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	200			100
⑤	N <sub>2</sub> O+C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>		100		200
⑥	N <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> O+C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	100	100		100

# 【 0 0 5 4 】

表 1 に示すように処理ガスは①～⑥の 6 種類がある。いずれの処理ガスにも N<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> O のいずれかが含有されている。これらのガスがチャンバ 1 0 1 内でプラズマ化される。なお、処理ガス③のように NH<sub>3</sub> を添加しても良いし、処理ガス④～⑥のように C<sub>x</sub> H<sub>y</sub> (炭化水素) を添加しても良い。C<sub>x</sub> H<sub>y</sub> の具体例としては、CH<sub>4</sub> 又は C<sub>2</sub> H<sub>2</sub> がある。C<sub>x</sub> H<sub>y</sub> を添加すると、銅配線層 1 1 0 の表面上に C<sub>x</sub> H<sub>y</sub> から成る薄い膜が形成されると考えられる。そして、この膜に



より、後の工程で銅配線層 1 1 0 がエッチングされ難くなると期待できる。

【 0 0 5 5 】

次に、図 2 (c) に示すように、シリコン含有絶縁膜 1 1 1 を銅配線層 1 1 0 上に形成する。このシリコン含有絶縁膜 1 1 1 は、次の (条件 B) に従い、プラズマ CVD 法 (化学的気相成長法) により形成される。

【 0 0 5 6 】

(条件 B)

- ・被堆積基板 1 0 3 の温度・・・3 7 5℃
- ・チャンバ 1 0 1 内の圧力・・・1. 0 T o r r
- ・第 1 の高周波電源 1 0 7 の周波数・・・1 3. 5 6 M H z
- ・第 1 の高周波電源 1 0 7 のパワー・・・0 W
- ・第 2 の高周波電源 1 0 9 の周波数・・・3 8 0 K H z
- ・第 2 の高周波電源 1 0 9 のパワー・・・1 0 0 ～ 1 5 0 W
- ・堆積膜厚・・・1 0 0 n m
- ・ガス流量・・・表 2 参照

【 0 0 5 7 】

【表 2】

シリコン含有絶縁膜 111 の種類		ガス流量 (sccm)					
		HMDSO	TMS (Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> )	SiH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>
①	SiOCH 系	50					100
②	SiO 系		50		100	0	
③	SiN 系			50	100	100	
④	SiONCH 系	50			200	100	
⑤	SiCH 系		50			0	200
⑥	SiCNH 系		50			200	100

【 0 0 5 8 】

表 2 に示すように、形成されるシリコン含有絶縁膜 1 1 1 の種類としては、S i O C H 系、S i O 系、S i N 系、S i O N C H 系、S i C H 系、S i C N H 系の膜がある。これらの膜は、表 2 のガスを組み合わせることにより形成され得る。本発明では、これらの膜の任意の一つを採用すれば良い。なお、膜の種類を「S i X Y Z 系」と称する場合、膜中に S i 元素、X 元素、Y 元素、Z 元素が含まれることを意味する。

## 【0059】

また、表2の中で、HMDSO（ヘキサメチルジシロキサン： $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{O}$ ）は室温（20℃）で液体である。液体であるHMDSOは、液体マスフローメータ（不図示）でその流量を調整した後加熱して気化され、チャンバ101に導入される。または、これに代えて、HMDSOを気化した後に高温マスフローメータ（不図示）でその流量を調整し、HMDSOをチャンバ101に供給しても良い。（条件B）におけるHMDSOの流量は、上のように気化された状態での流量である。

## 【0060】

特に、HMDSOを用いて（条件B）に従って形成されたSiOCH系の膜の誘電率は約4.0となり、SiN膜よりも低い誘電率が得られた。また、HMDSOを用いると、HMDSO中のSi（シリコン）がシロキサン結合（Si-O-Si）の形で既にO（酸素）と結合しているため、SiOCH系の膜の中にはSi-C結合が多くは含まれない。従って、SiOCH系の膜は、低誘電率膜となるだけでなく、リーク電流の抑えられた膜となる。これと同様のことが、HMDSOを用いて成膜されたSiONCH系の膜にも言える。

## 【0061】

HMDSOはシロキサン結合を有する化合物であるが、このHMDSOに代えて、下記のシロキサン結合を有する化合物を用いても、上記と同様の効果が得られる。

- ・ OMCTS（オクタメチルシクロテトラシロキサン： $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_4\text{O}_4$ ）
- ・ HEDS（ヘキサエチルジシロキサン： $(\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2\text{O}$ ）
- ・ TMDS（テトラメチルジシロキサン： $(\text{SiH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{O}$ ）
- ・ TEDS（テトラエチルジシロキサン： $(\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{O}$ ）
- ・ TMCTS（テトラメチルシクロテトラシロキサン： $(\text{SiH}(\text{CH}_3))_4\text{O}_4$ ）
- ・ TECTS（テトラエチルシクロテトラシロキサン： $(\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5))_4\text{O}_4$ ）

これらの化合物を用いても、リーク電流が抑えられた、低誘電率のシリコン含有絶縁膜 111 を形成することができる。

## 【0062】

また、表 2 に示すように、 $\text{SiO}$ 系、 $\text{SiCH}$ 系、 $\text{SiCNH}$ 系の膜を形成するのに有機シラン（ $\text{TMS}$ （テトラメチルシラン： $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ））が用いられるが、 $\text{TMS}$ に代えて他の有機シランを用いても良い。この有機シランには、例えば、トリメチルシラン（ $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ ）、ジメチルシラン（ $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ ）、及びモノメチルシラン（ $\text{SiH}_3(\text{CH})$ ）がある。

## 【0063】

次に、銅配線層 110 からシリコン含有絶縁膜 111 への銅の拡散状況の調査結果について、図 3 及び図 4 を参照しながら説明する。以下では、特に、上記（条件 A）の処理ガスとして  $\text{N}_2$ （表 1 の①参照）を用い、シリコン含有絶縁膜 111 として  $\text{SiOCH}$ 系の膜（表 2 の①参照）を採用した場合の結果について説明する。

## 【0064】

図 3 は、成膜直後のシリコン含有絶縁膜 111 に含有される元素の SIMS（Secondary-Ion-Mass-Spectroscopy）での調査結果を示すグラフである。この調査においては、シリコン含有絶縁膜 111 の膜の表面からの深さと、その深さにおける  $\text{Cu}$ （銅）の濃度との関係が調査された。図 4 の横軸はシリコン含有絶縁膜 111 の表面からの深さを線形目盛で表すものであり、左側の縦軸は、 $\text{Cu}$ （銅）の濃度を  $\text{atoms/cc}$ （1 cc あたりの原子数）で対数目盛で表すものである。なお、この調査においては、膜中に含まれる  $\text{Si}$ （シリコン）及び  $\text{C}$ （炭素）の二次イオンの強度も併せて調査された。図 4 の右側の縦軸は、これら  $\text{Si}$ （シリコン）及び  $\text{C}$ （炭素）の二次イオンの強度（ $\text{cts/sec}$ ）を対数目盛で表すものである。

## 【0065】

なお、図 3 において、元素記号の左に付された数は、この元素の質量数を示すものである。

## 【0066】

また、図4は、図3で調査されたシリコン含有絶縁膜111を真空中500℃で4時間アニールした後、このシリコン含有絶縁膜111に含有される元素のSIMSでの調査結果を示すグラフである。調査は、図3におけるのと同様に行われた。

## 【0067】

図4において、膜の深さが約60～80nmの部分におけるCu（銅）の濃度に注目されたい。この部分においては、グラフの傾きが比較的急であり、銅配線層110からシリコン含有絶縁膜111への銅の拡散が僅かであることが分かる。

## 【0068】

また、図4に示されるように、シリコン含有絶縁膜111に含まれるCu（銅）の数は、膜の中途部（深さ約20～60nm程度）で非常に少ない。実用的には、膜の中途部でのCuの数が $10^{17}$ 以下であるのが好ましく、本方法によればこれが満たされるのが分かる。

## 【0069】

上記により、本発明によれば、アニールを行っても銅の拡散を抑えられるのが分かる。

## 【0070】

次に、この $N_2$ プラズマ処理の効果について更に確認するために、 $N_2$ プラズマ処理を行わなかった場合について、図5及び図6を参照しながら説明する。図5は、 $N_2$ プラズマ処理を省いた場合、すなわち、図2（a）に示される工程を行った後、図2（b）の工程を経ずに直接図2（c）に示される工程を行った場合の、成膜直後にシリコン含有絶縁膜111に含有される元素のSIMSでの調査結果を示すグラフである。また、図6は、図5で調査されたシリコン含有絶縁膜111を成膜後に真空中500℃で4時間アニールした後、このシリコン含有絶縁膜111に含有される元素のSIMSでの調査結果を示すグラフである。

## 【0071】

なお、図5及び図6において、横軸は、シリコン含有絶縁膜111の表面からの深さ（nm）を線形目盛で表すものである。そして、左側の縦軸は、Cu（銅

) の濃度を  $\text{atoms/cc}$  で対数目盛で表すものである。また、右側の縦軸は、Si (シリコン)、C (炭素)、及び F (フッ素) のそれぞれの二次イオンの強度 ( $\text{cts/sec}$ ) を対数目盛で表すものである。

【0072】

図5 (アニール前) と図6 (アニール後) のCu (銅) の濃度を比較すれば明らかなように、アニールを行うと銅配線層110からシリコン含有絶縁膜111へ銅が拡散するのが分かる。

【0073】

更に、プラズマ処理の効果について見るために、図4と図6の各々に示されるCu (銅) の濃度を比較されたい。これらを比較して明らかなように、図4 ( $\text{N}_2$  プラズマ処理を行った場合) の方が、図6 ( $\text{N}_2$  プラズマ処理を行わない場合) に比べ、Cu (銅) の濃度が低いことが理解できる。

【0074】

以上図3乃至図6に示される調査結果により、(条件A) に従って銅配線層110の表面をプラズマに曝すと該銅配線層110の表層部が改質され、この表層部が銅拡散防止層として機能することが明らかとなった。本願発明者は、プラズマ処理により銅配線層110の表層部が窒化され、該表層部に窒化銅から成る薄膜が形成されて、それが銅拡散防止層になると考えている。

【0075】

このことは、銅配線層110自身が銅の拡散を防ぐ機能を備えたことを意味するので、第1の方法では銅配線層110上に形成される銅拡散防止膜に高い銅拡散防止能力を求める必要が無い。そのため、銅拡散防止能力に優れているとして従来用いられているSiN膜のような高誘電率膜を第1の方法では用いる必要が無い。

【0076】

## ②第2の方法

次に、第2の方法について、図7(a)～(c)を参照しながら説明する。

【0077】

この方法では、まず最初に、7(a)に示されるように、下地絶縁膜112上

に銅配線層 1 1 0 を形成して成る被堆積基板 1 0 3 を下部電極 1 0 2 (図 1 参照) 上に載置する。なお、下地絶縁膜 1 1 2 は、不図示のシリコン基板上に形成されている。

## 【 0 0 7 8 】

次いで、図 7 (b) に示すように、膜厚が 1 0 0 n m のシリコン含有絶縁膜 1 1 1 を銅配線層 1 1 0 上に形成する。このシリコン含有絶縁膜 1 1 1 は、第 1 の方法で説明した (条件 B) に従い、プラズマ C V D 法により成膜される。

## 【 0 0 7 9 】

続いて、図 7 (c) に示すように、このシリコン含有絶縁膜 1 1 1 の表面を、下記の (条件 C) に従ってプラズマ処理して改質する。

## 【 0 0 8 0 】

(条件 C)

- ・被堆積基板 1 0 3 の温度 . . . 3 7 5 ° C
- ・チャンバ 1 0 1 内の圧力 . . . 0 . 5 ~ 6 . 0 T o r r
- ・第 1 の高周波電源 1 0 7 のパワー . . . 0 W
- ・第 2 の高周波電源 1 0 9 の周波数 . . . 3 8 0 K H z
- ・第 2 の高周波電源 1 0 9 のパワー . . . 1 5 0 W
- ・処理時間 . . . 3 0 s e c
- ・処理ガス流量 . . . 表 3 参照

## 【 0 0 8 1 】

【表 3】

	処理ガス	ガス流量 (sccm)
①	NH <sub>3</sub>	100~300
②	N <sub>2</sub>	100~300
③	N <sub>2</sub> O	100~300

## 【 0 0 8 2 】

処理ガスは、表 3 の NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、及び N<sub>2</sub>O のうちの少なくとも一を用いれば良い。

## 【 0 0 8 3 】

なお、（条件C）では、第2の高周波電源109のみを使用しているが、第1の高周波電源107も合わせて使用しても良い。或いは、第2の高周波電源109を使用せずに、第1の高周波電源107を使用しても良い。

## 【0084】

次に、銅配線層110からシリコン含有絶縁膜111への銅の拡散状況の調査結果について、図8を参照しながら説明する。以下では、特に、シリコン含有絶縁膜111としてSiOCH系の膜（表2の①参照）を採用し、（条件C）の処理ガスとしてNH<sub>3</sub>を用いた場合の結果について説明する。

## 【0085】

図8は、上記シリコン含有絶縁膜111をNH<sub>3</sub>プラズマ処理後にそれを真空中450℃で4時間アニールした場合の、シリコン含有絶縁膜111の膜の表面からの深さ（nm）と、その深さにおけるCu（銅）の濃度（atoms/cc）との関係のSIMSによる調査結果を示すグラフである。なお、この調査においては、第1の方法と同様に、シリコン含有絶縁膜111の膜の表面からの深さ（nm）と、その深さにおけるSi（シリコン）及びC（炭素）のそれぞれの二次イオンの強度（cts/sec）との関係も併せて調査された。なお、SIMSによる調査方法は、第1の方法におけるのと同様である。

## 【0086】

図8に示されるように、この方法では、Cu（銅）の拡散が僅かである。更に、図6（NH<sub>3</sub>プラズマ処理を行わない場合）と図8（NH<sub>3</sub>プラズマ処理を行った場合）とを比較すると、図8（NH<sub>3</sub>プラズマ処理を行った場合）の方がCu（銅）の濃度が低いことが理解できる。

## 【0087】

このことは、シリコン含有絶縁膜111を形成後、その表面をNH<sub>3</sub>プラズマに曝すと、シリコン含有絶縁膜111が改質されて銅拡散防止膜としての機能を備えることを意味する。

## 【0088】

この例では、シリコン含有絶縁膜111としてSiOCH系の膜を採用し、該膜はHMDSOを含む反応ガスを用いて形成されているため（条件B参照）、既

に説明したように、膜の誘電率が4程度に低くなるうえ、リーク電流も抑えられる。

## 【0089】

本願発明者は、このリーク電流を実際に測定した。図9は、測定の際の断面図を示す。図9において、202は、接地されたp型シリコン基板である。そして、このp型シリコン基板202上に、シリコン含有絶縁膜111を条件Bで成膜する。201は、このシリコン含有絶縁膜111に試験電圧を印加するための水銀プローブである。

## 【0090】

測定結果を図10及び図11に示す。これらの図において、横軸は、測定の際に水銀プローブ201（図9参照）に印加した電界の強度を線形目盛で示すものである。横軸のマイナス記号は、水銀プローブ201に負の電位を与えたことを意味する。また、縦軸は、リーク電流を対数目盛で表すものである。

## 【0091】

図10は、シリコン含有絶縁膜111に対し、その成膜直後に $\text{NH}_3$  プラズマ処理（条件C）を行った場合のシリコン含有絶縁膜111のリーク電流を示すグラフである。

## 【0092】

一方、図11は、シリコン含有絶縁膜111に対して $\text{NH}_3$  プラズマ処理（条件C）を行い、更にそれをアニールした後のシリコン含有絶縁膜111のリーク電流を示すグラフである。アニールは、真空中450℃で4時間行った。

## 【0093】

図10と図11とを比較して明らかなように、 $\text{NH}_3$  プラズマ処理されたシリコン含有絶縁膜111のリーク電流特性は、アニールの前後で殆ど変わらないことが分かる。むしろ、図10及び図11中の曲線Aに着目すれば、該曲線Aはアニールをした場合（図11）の方が左側（高電界側）にある。よって、アニールを行うと、リーク電流特性が向上すると期待できる。

## 【0094】

上述のように、この方法によれば、従来よりも誘電率が低く且つリーク電流の



抑えられたシリコン含有絶縁膜 1 1 1 により、銅の拡散を防ぐことができる。従来よりも誘電率が低いので、このシリコン含有絶縁膜 1 1 1 では、従来のように半導体装置の動作速度を遅くしてしまうという問題が生じない。

【0 0 9 5】

なお、上記第 1 の方法乃至第 2 の方法は、上記のように単独で行っても良いし、それらを組み合わせて行っても上記したのと同様の効果を得ることができる。

【0 0 9 6】

③銅配線層 1 1 0 の表面の自然酸化膜を除去する方法についての説明

上記第 1 及び第 2 の方法においては、銅配線層 1 1 0 の表面に形成された自然酸化膜を除去した後に、各方法を行っても良い。このようにすると、シリコン含有絶縁膜 1 1 1 が銅配線層 1 1 0 から剥離するのを防ぐことができる。そして、本実施形態で銅配線層 1 1 0 の自然酸化膜を除去するには、該銅配線層 1 1 0 の表面を  $\text{NH}_3$  プラズマに曝す。この  $\text{NH}_3$  プラズマの処理条件は、次の（条件 D）の通りである。

【0 0 9 7】

（条件 D）

- ・  $\text{NH}_3$  流量・・・5 0 0 s c c m
- ・被堆積基板 1 0 3 の温度・・・3 7 5℃
- ・チャンバ 1 0 1 内の圧力・・・6 T o r r
- ・第 1 の高周波電源 1 0 7 の周波数・・・1 3 . 5 6 M H z
- ・第 1 の高周波電源 1 0 7 のパワー・・・4 0 0 W
- ・第 2 の高周波電源 1 0 9 のパワー・・・0 W
- ・処理時間・・・1 0 s e c

（3）本発明の適用例についての説明

次に、本発明の適用例について説明する。以下では、特に、銅配線層を形成するのに有用なダマシン法に本発明を適用する。図 1 2（a）～（d）、図 1 3（a）～（c）、及び図 1 4 は、本発明をダマシン法に適用した場合の断面図である。

【0 0 9 8】

まず最初に、図 1 2 (a) に示すように、被堆積基板 1 0 3 を準備する。この被堆積基板 1 0 3 は、 $\text{SiO}_2$  膜等の下地絶縁膜 1 1 2 上に銅配線層 1 1 0 (下部配線) を形成して成るものである。なお、下地絶縁膜 1 1 2 は、不図示のシリコン基板上に形成されている。

## 【 0 0 9 9 】

次いで、図 1 2 (b) に示すように、銅配線層 1 1 0 の表面の自然酸化膜を除去するために、該表面を  $\text{NH}_3$  プラズマに曝す。この  $\text{NH}_3$  プラズマの処理条件は、上で説明した (条件 D) の通りである。

## 【 0 1 0 0 】

次に、図 1 2 (c) に示すように、自然酸化膜が除去された後の銅配線層 1 1 0 の表面をプラズマ処理する。このプラズマの処理の条件は、上記第 1 の方法で説明した (条件 A) の通りである。そして、このプラズマ処理により銅配線層 1 1 0 の表層部が改質され、該表層部が銅拡散防止層として機能する。

## 【 0 1 0 1 】

続いて、図 1 2 (d) に示すように、銅配線層 1 1 0 上に、シリコン含有絶縁膜 1 1 1 を形成する。このシリコン含有絶縁膜 1 1 1 は、上で説明した (条件 B) により成膜される。そして、本適用例ではシリコン含有絶縁膜 1 1 1 はブロック絶縁膜として機能するので、以下ではシリコン含有絶縁膜 1 1 1 のことをブロック絶縁膜 1 1 1 と称す。また、図 1 2 (b) に示される工程において、銅配線層 1 1 0 の自然酸化膜を除去したことにより、ブロック絶縁膜 1 1 1 が銅配線層 1 1 0 から剥離し難くなる。

## 【 0 1 0 2 】

なお、上記第 2 の方法で説明したように、このブロック絶縁膜 1 1 1 を形成後、その表面を上記 (条件 C) に従ってプラズマに曝しても良い。この場合は、図 1 2 (c) のプラズマ処理を省いても良い。図 1 2 (c) のプラズマ処理を省いても、プラズマ処理されたブロック絶縁膜 1 1 1 が銅の拡散を防ぐ機能を有するので、該ブロック絶縁膜 1 1 1 上に形成される層間絶縁膜中に銅が拡散する恐れは無い。

## 【 0 1 0 3 】

次いで、図13(a)に示すように、ブロック絶縁膜111上に、低誘電率の層間絶縁膜113(層間絶縁膜)を形成し、更にその上に保護膜114を形成する。このうち、層間絶縁膜113としては、例えば、公知のFSG(Fluorinated Silicon Oxide)膜や多孔性 $\text{SiO}_2$ 膜を用いることができる。また、保護膜114としては、膜厚が薄く、緻密度の高いNSG膜(不純物を含まないシリコン酸化膜)が用いられる。保護膜114が無い場合、フォトレジスト115(後述)をアッシングする際、或いは層間絶縁膜113の下のブロック絶縁膜111をエッチングする際に処理ガスにより層間絶縁膜113が変質し、低誘電率特性が劣化する恐れがある。この点が問題にならない場合は、保護膜114を省略しても良い。

#### 【0104】

次に、図13(b)に示すように、保護膜114上にフォトレジスト115を塗布後、フォトリソグラフィにより、フォトレジスト115に開口部115aを形成する。その後、開口部115aを通じて、層間絶縁膜113と保護膜114とを反応性イオンエッチング(RIE)によりエッチングし、ブロック絶縁膜111に通じる開口部113aを形成する。

#### 【0105】

このエッチングでは、 $\text{CF}_4 + \text{CHF}_3$ 系の混合ガスがエッチングガスとして用いられるが、このエッチングガスに対してブロック絶縁膜111はエッチング耐性を有する。換言すれば、このエッチングに対してブロック絶縁膜111はエッチングストップ膜として機能する。

#### 【0106】

続いて、図13(c)に示すように、フォトレジスト115をアッシングして除去した後、開口部113aを通じてブロック膜111をエッチングし、銅配線層110に通じる開口部111aを形成する。このエッチングは、反応性イオンエッチング(RIE)により行われるが、これには、層間絶縁膜113をエッチングした際に用いたのと組成比を変えた $\text{CF}_4 + \text{CHF}_3$ 系の混合ガスがエッチングガスとして用いられる。このエッチングガスに対して銅配線層110はエッチング耐性を有しているため、このエッチングにより銅配線層110がエッチン

グされることは無い。そして、この工程により、開口部 1 1 1 a と開口部 1 1 3 a とから成るビアホール 1 1 6 が形成されたことになる。

【 0 1 0 7 】

次いで、図 1 4 に示すように、このビアホール 1 1 6 の内壁、及び保護膜 1 1 4 上に、銅から成るめっき給電層 1 1 7 をスパッタリングにより形成する。その後、このめっき給電層 1 1 7 に給電を行い、該めっき給電層 1 1 7 上に第 1 の電解銅めっき膜 1 1 8 を形成する。そして、ビアホール 1 1 6 より上に形成された第 1 の電解銅めっき膜 1 1 8 を CMP 法（化学機械研磨法）により研磨して除去する。これにより、第 1 の電解銅めっき膜 1 1 8 より成るプラグがビアホール 1 1 6 内に埋め込まれた構造が得られる。

【 0 1 0 8 】

そして最後に、めっき給電層 1 1 7 に再び給電を行い、該めっき給電層上及び第 1 の電解銅めっき膜 1 1 8 上に第 2 の電解銅めっき膜 1 1 9 （上部配線）を形成する。

【 0 1 0 9 】

以上により、銅配線層 1 1 0 （下部配線）と電解銅めっき膜 1 1 9 （上部配線）とがプラグを通じて電氣的に接続され、ビアホール 1 1 6 以外の部分においてこれら銅配線層 1 1 0 （下部配線）と電解銅めっき膜 1 1 9 （上部配線）とが層間絶縁膜 1 1 3 により隔てられた構造が完成した。

【 0 1 1 0 】

既に説明したように、銅配線層 1 1 0 （下部配線）の表面を上記（条件 A）に従いプラズマ処理すると、該銅配線層 1 1 0 （下部配線）の表層部が改質されて銅拡散防止層として機能する。従って、銅配線層 1 1 0 （下部配線）上に形成されるブロック絶縁膜 1 1 1 として、従来例に係る誘電率の高い SiN 膜を用いる必要が無く、表 2 に挙げた膜を用いることができるようになる。これらの膜のうち、HMDSO を用いて形成された SiOCH 系及び SiONCH 系の膜は、リーク電流が抑えられ、且つ低誘電率（誘電率：約 4.0）であるので、本適用例は動作速度の速い半導体装置を提供することができる。

【 0 1 1 1 】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係る半導体装置の製造方法によれば、 $N_2$  又は  $N_2O$  を含む処理ガスをプラズマ化し、該プラズマ化した処理ガスに銅配線層の表面を曝す。或いは、これに代えて、 $N_2$  と  $NH_3$  とを含む処理ガスをプラズマ化し、該プラズマ化した処理ガスに銅配線層の表面を曝す。これらのプラズマ処理により、銅配線層の表層部が銅拡散防止層に改質される。これによれば、銅配線層自身が銅の拡散を防ぐ機能を備えるので、該銅配線層上に形成されるブロック絶縁膜等の銅拡散防止膜に高い銅拡散防止能力を求める必要が無くなり、銅拡散防止能力に優れているとして従来用いられている  $SiN$  膜のような高誘電率膜を用いる必要が無い。

## 【0112】

そして、銅配線層の表層部を改質する前に、この銅配線層の表面を  $NH_3$  プラズマに曝すと、銅配線の表面に形成されている自然酸化膜を除去することができる。

## 【0113】

また、上のように銅配線層の表層部を改質するのではなく、シリコン含有絶縁膜をこの銅配線層上に形成し、 $NH_3$ 、 $N_2$ 、及び  $N_2O$  のうちの少なくとも一を含む処理ガスをプラズマ化して、上記シリコン含有絶縁膜の表面を上記プラズマ化された処理ガスに曝して良い。このようにすると、シリコン含有絶縁膜が改質されて銅拡散防止膜として機能する。

## 【0114】

この場合、シロキサン結合を有する化合物を含む反応ガスを用いた化学的気相成長法によりこのシリコン含有絶縁膜を形成すると、該シリコン含有絶縁膜は誘電率が低く且つリーク電流の抑えられた膜となる。従って、このシリコン含有絶縁膜では、従来のようにリーク電流が増大するという問題や、 $SiN$  膜のように高誘電率に起因して半導体装置の動作速度を遅くしてしまうという問題が生じない。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態で用いる半導体製造装置の断面図である。

【図 2】本発明の実施の形態の第 1 の方法で半導体装置を製造する場合の断面図である。

【図 3】本発明の実施の形態の第 1 の方法において、成膜直後のシリコン含有絶縁膜に含有される元素の SIMS での調査結果を示すグラフである。

【図 4】本発明の実施の形態の第 1 の方法において、シリコン含有絶縁膜を真空中 5 0 0 °C で 4 時間アニールした場合のシリコン含有絶縁膜に含有される元素の SIMS での調査結果を示すグラフである。

【図 5】 $N_2$  プラズマ処理を行わなかった場合の、成膜直後のシリコン含有絶縁膜に含有される元素の SIMS での調査結果を示すグラフである。

【図 6】 $N_2$  プラズマ処理を行わなかったシリコン含有絶縁膜を成膜後に真空中 5 0 0 °C で 4 時間アニールした場合の該シリコン含有絶縁膜に含有される元素の SIMS での調査結果を示すグラフである。

【図 7】本発明の実施の形態の第 2 の方法で半導体装置を製造する場合の断面図である。

【図 8】本発明の実施の形態の第 2 の方法において、シリコン含有絶縁膜を成膜後に真空中 5 0 0 °C で 4 時間アニールした場合のシリコン含有絶縁膜に含有される元素の SIMS での調査結果を示すグラフである。

【図 9】本発明の実施の形態の第 2 の方法において、シリコン含有絶縁膜のリーク電流を測定する際の断面図である。

【図 1 0】本発明の実施の形態の第 2 の方法において、シリコン含有絶縁膜の成膜直後に  $NH_3$  プラズマ処理を行った場合のシリコン含有絶縁膜のリーク電流を示すグラフである。

【図 1 1】本発明の実施の形態の第 2 の方法において、シリコン含有絶縁膜にプラズマ処理を行い、更にそれをアニールした後での該シリコン含有絶縁膜のリーク電流を示すグラフである。

【図 1 2】本発明をダマシン法に適用した場合の断面図（その 1）である。

【図 1 3】本発明をダマシン法に適用した場合の断面図（その 2）である。

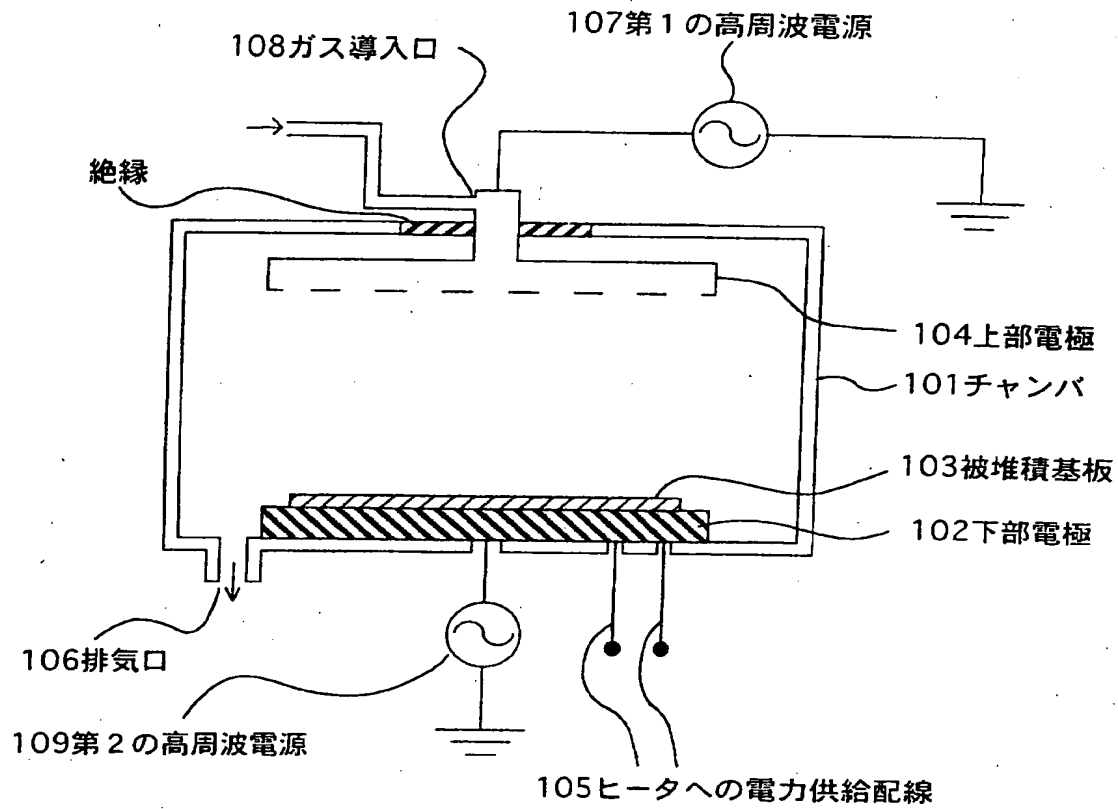
【図 1 4】本発明をダマシン法に適用した場合の断面図（その 3）である。

【符号の説明】

- 1 0 1 . . . チャンバ、
- 1 0 2 . . . 下部電極、
- 1 0 3 . . . 被堆積基板、
- 1 0 4 . . . 上部電極、
- 1 0 5 . . . ヒータへの電力供給線、
- 1 0 6 . . . 排気口、
- 1 0 7 . . . 第 1 の高周波電源、
- 1 0 8 . . . ガス導入口、
- 1 0 9 . . . 第 2 の高周波電源、
- 1 1 0 . . . 銅配線層、
- 1 1 1 . . . シリコン含有絶縁膜（ブロック絶縁膜）
- 1 1 1 a . . . シリコン含有絶縁膜（ブロック絶縁膜）の開口部、
- 1 1 2 . . . 下地絶縁膜、
- 1 1 3 . . . 層間絶縁膜、
- 1 1 3 a . . . 層間絶縁膜の開口部、
- 1 1 4 . . . 保護膜、
- 1 1 5 . . . フォトレジスト、
- 1 1 5 a . . . フォトレジストの開口部、
- 1 1 6 . . . ビアホール、
- 1 1 7 . . . めっき給電層、
- 1 1 8 . . . 第 1 の電解銅めっき膜、
- 1 1 9 . . . 第 2 の電解銅めっき膜、
- 2 0 1 . . . 水銀プローブ、
- 2 0 2 . . . p 型シリコン基板。

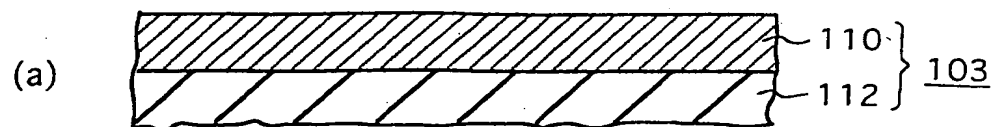
【書類名】 図面

【図 1】

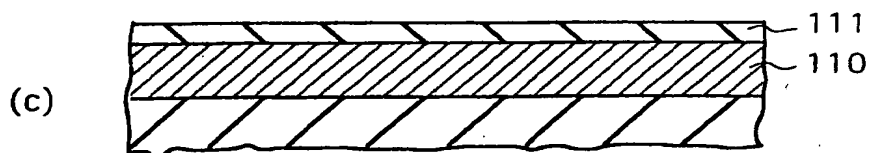
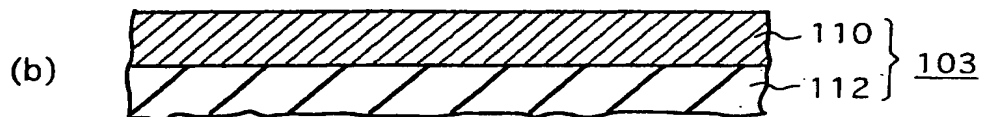




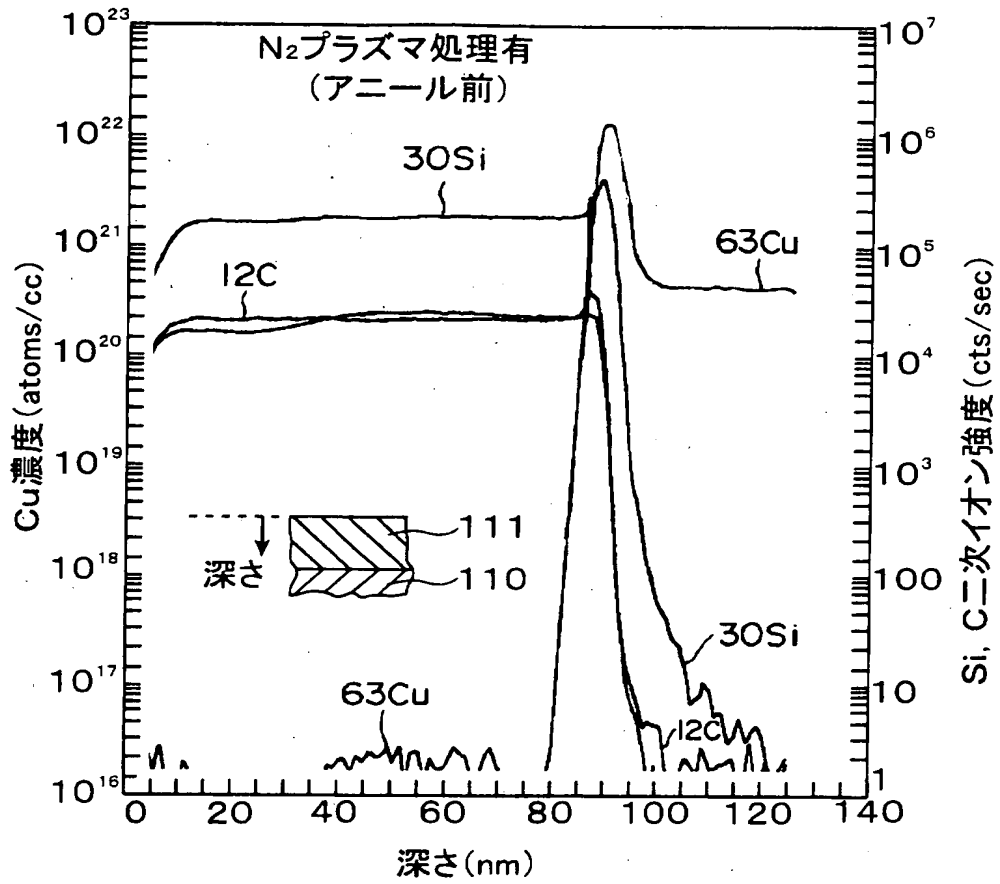
【図 2】



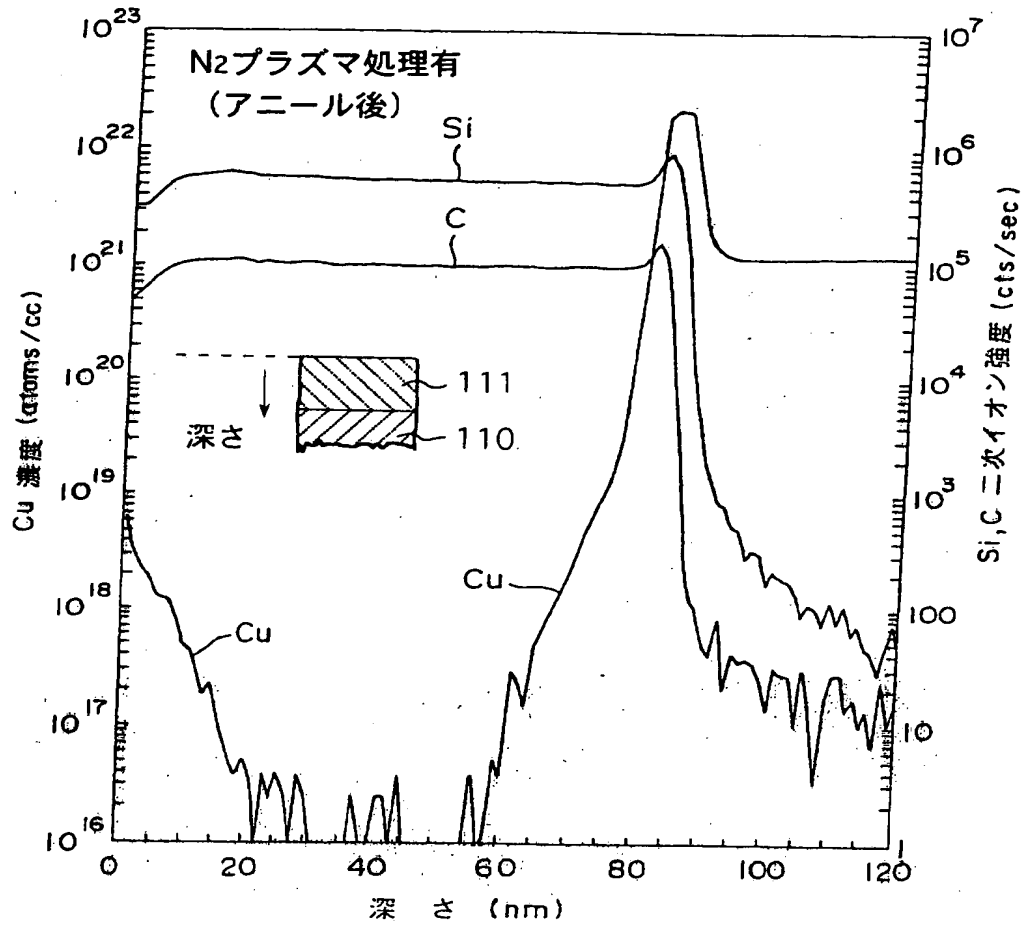
プラズマ処理



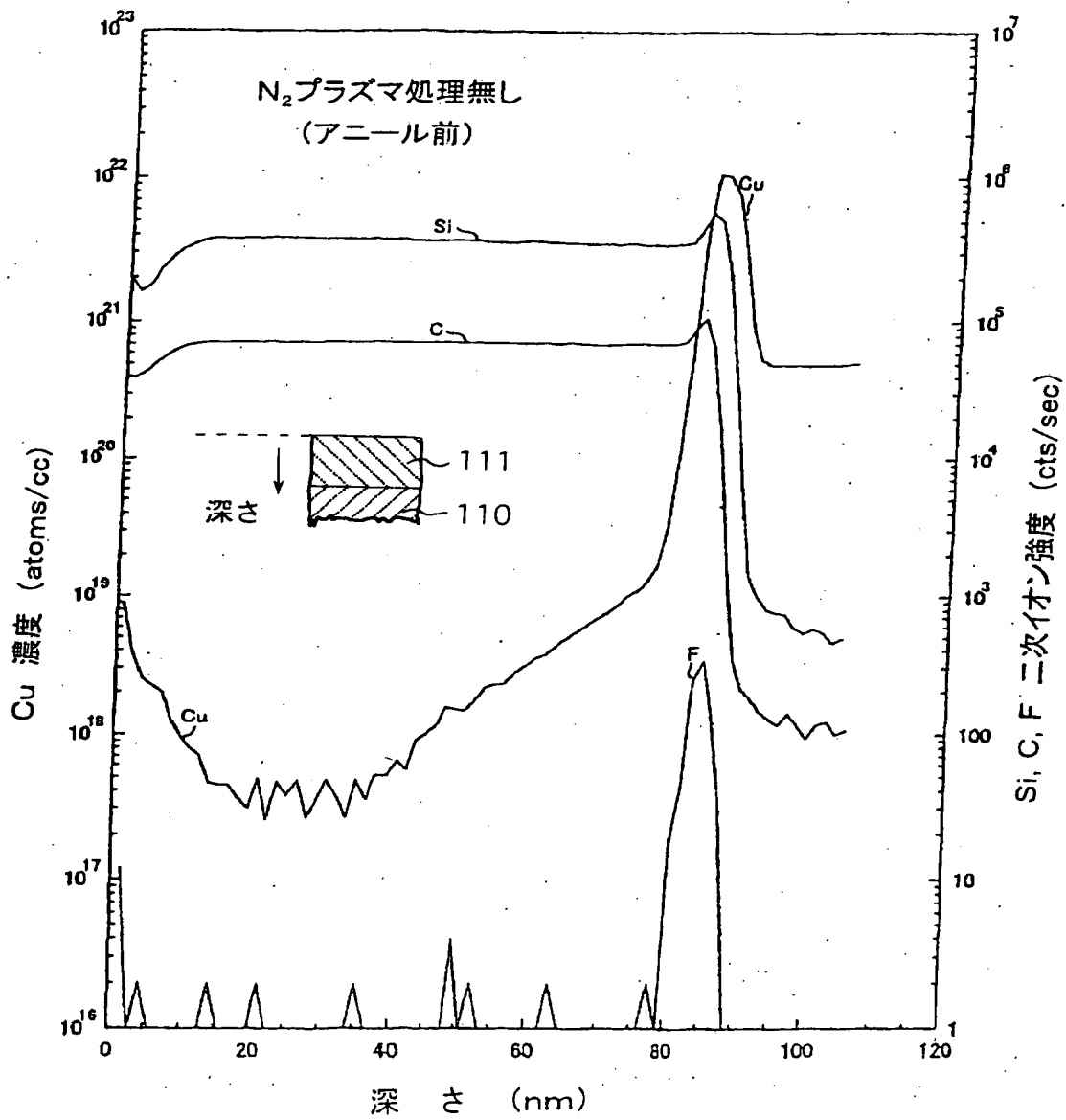
【図 3】



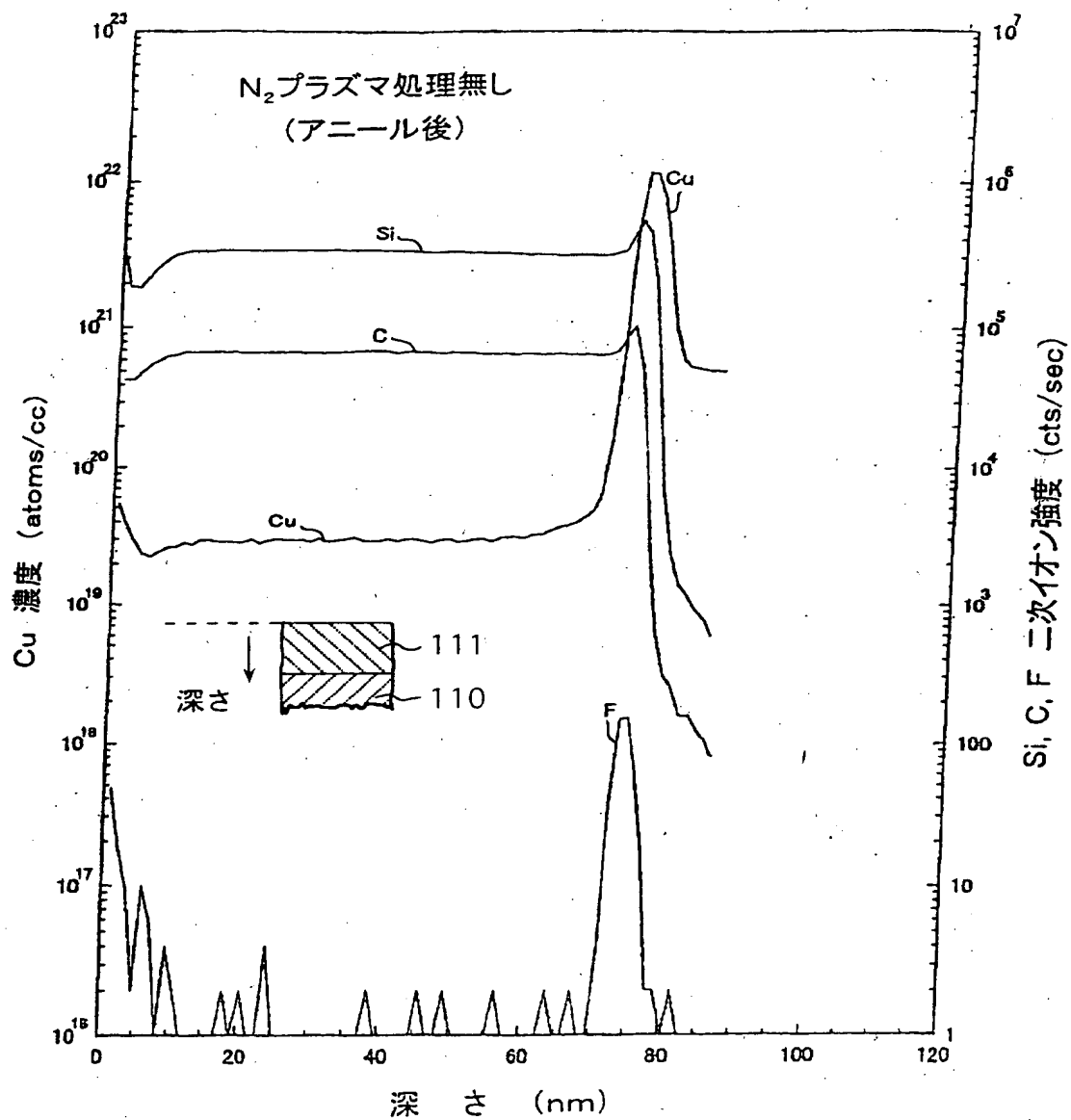
【図 4】



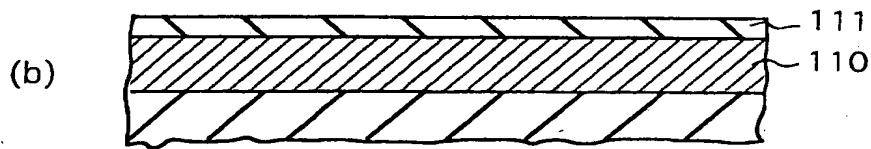
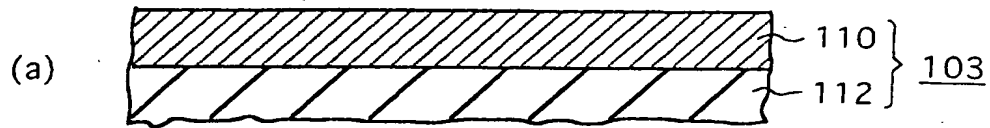
【図 5】



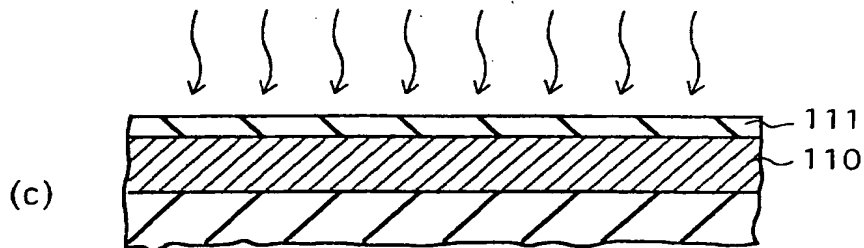
【図6】



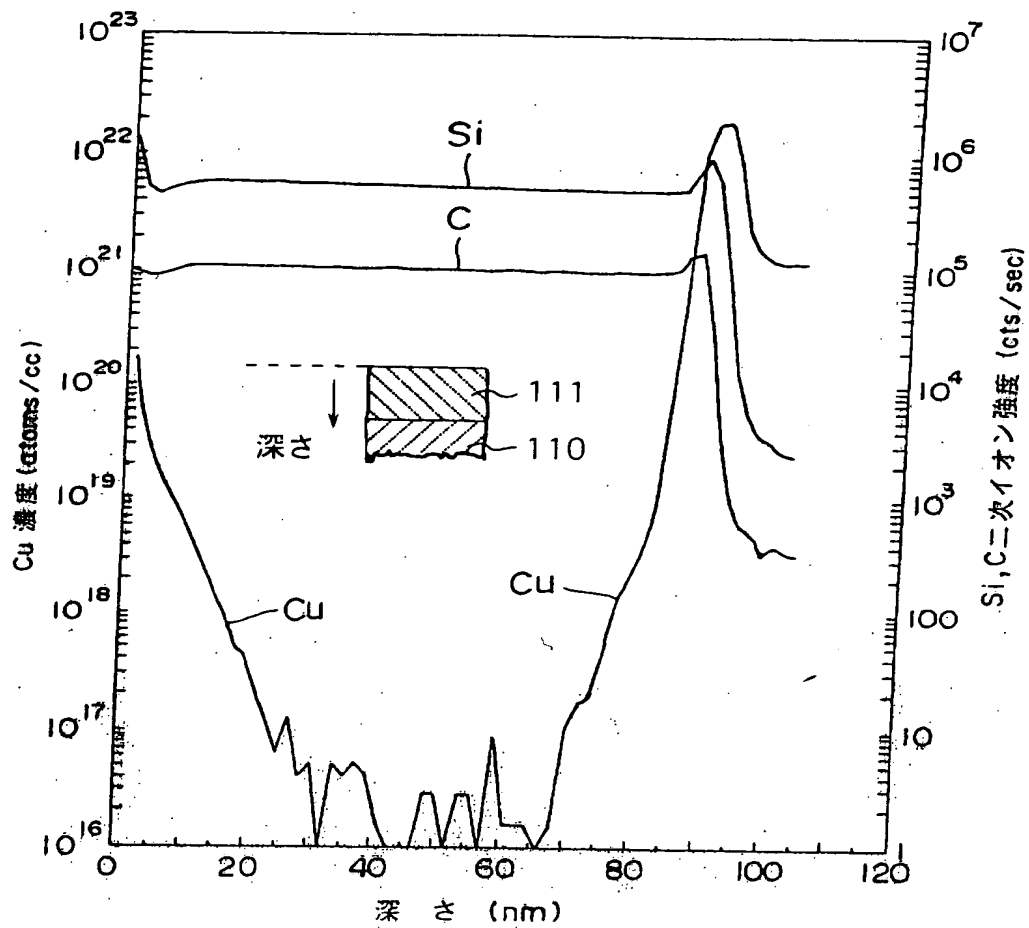
【図 7】



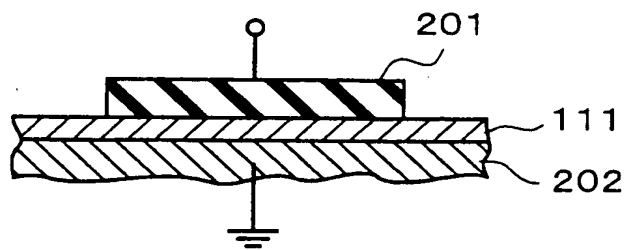
プラズマ処理



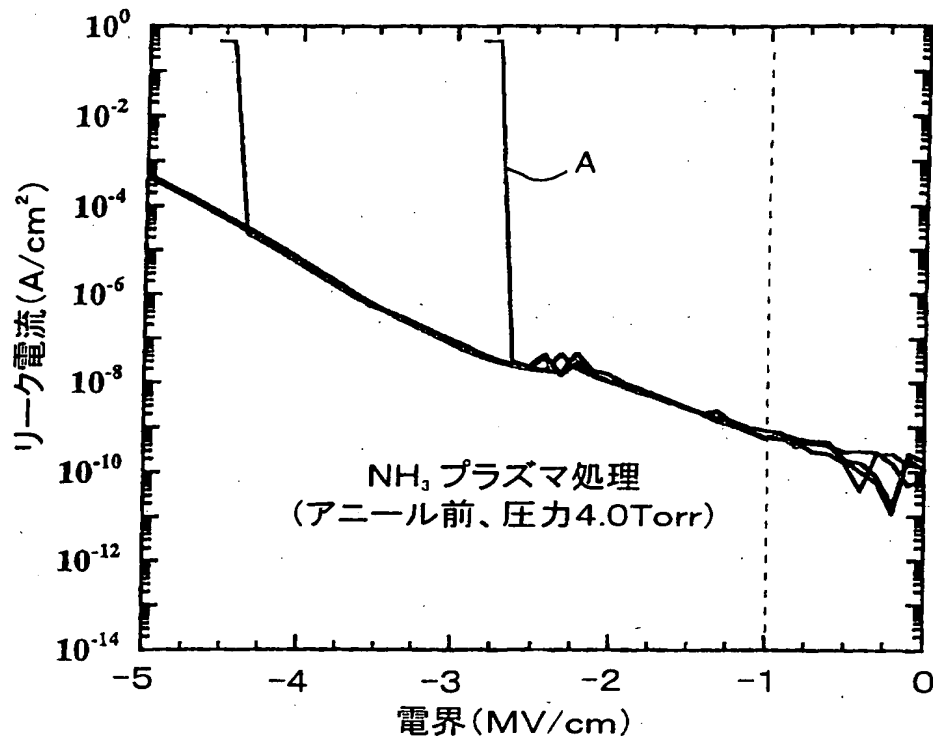
【図8】



【図9】

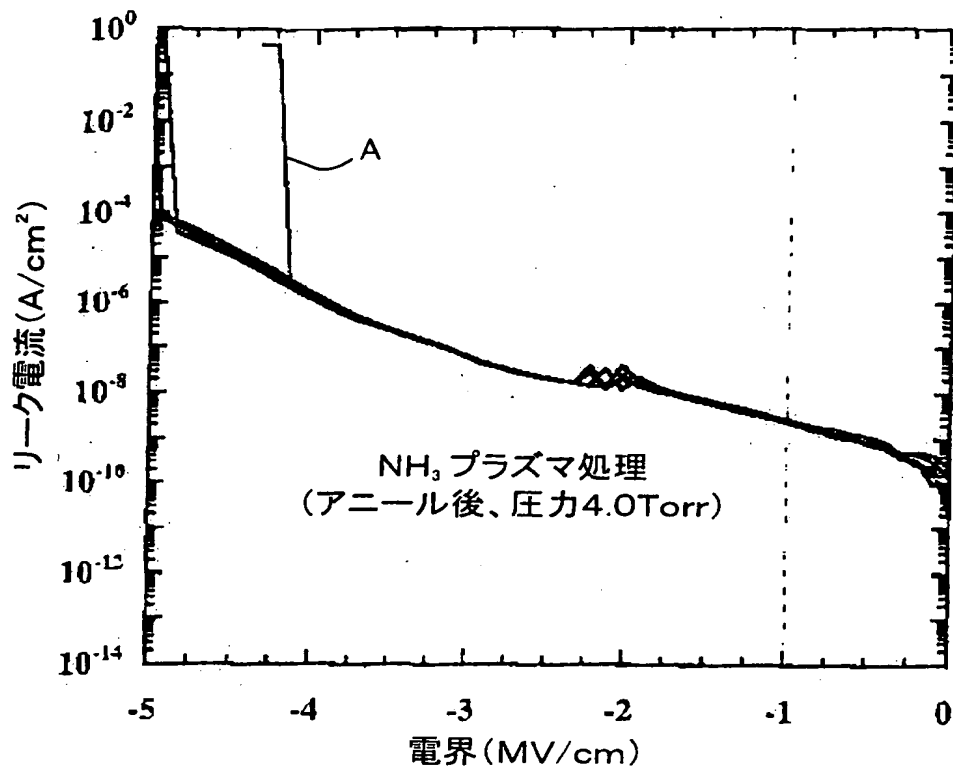


【図10】

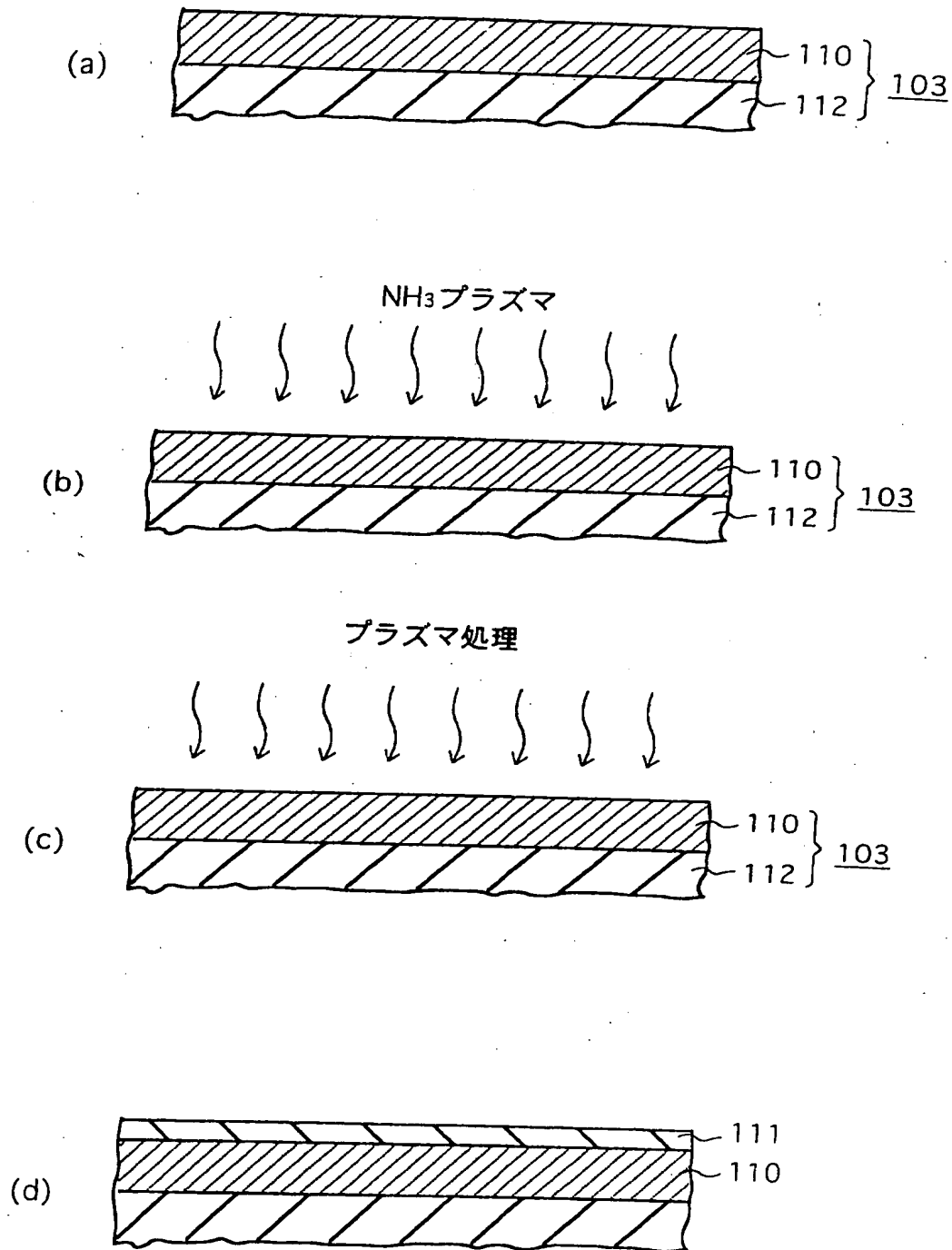




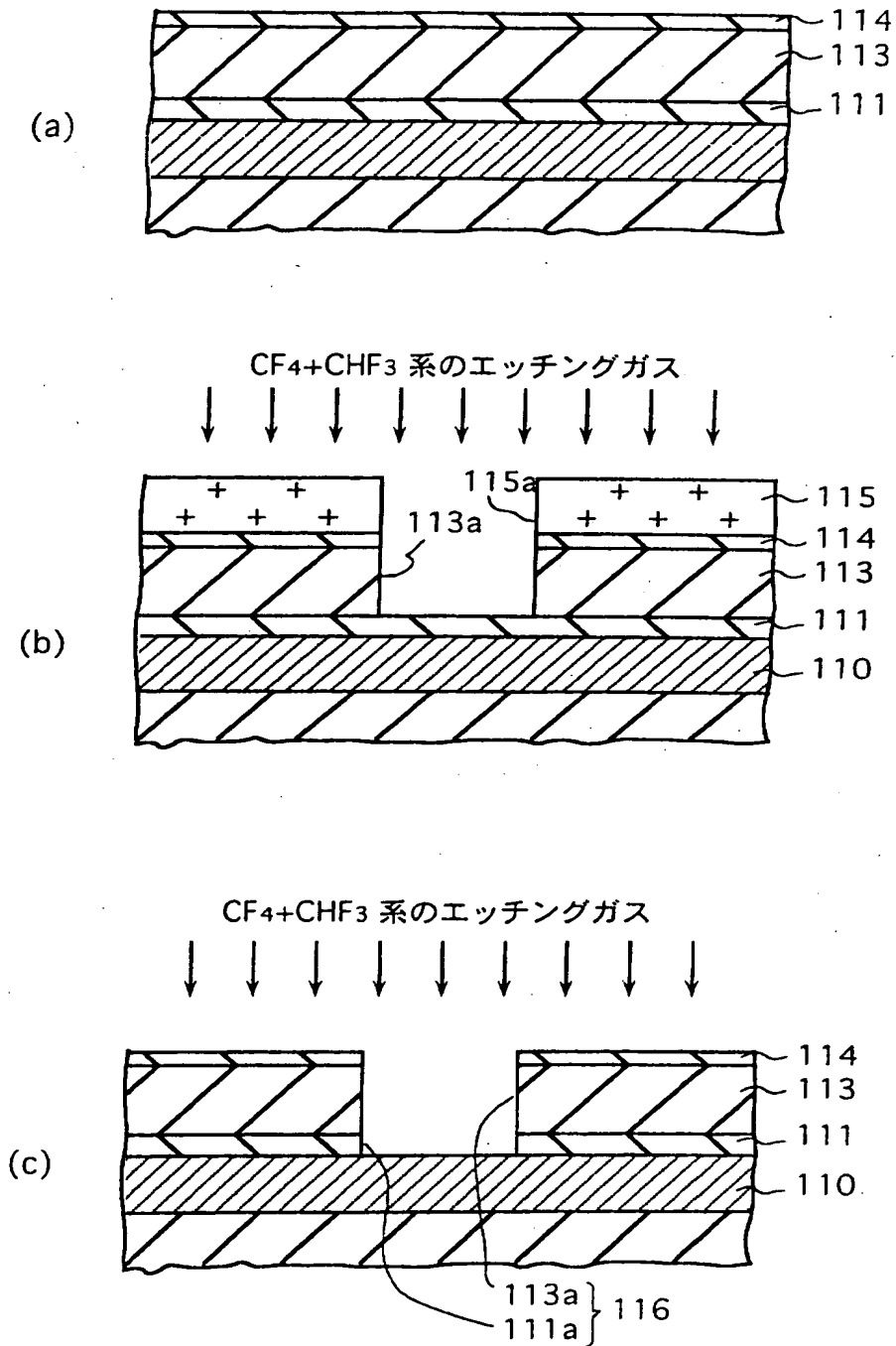
【図 11】



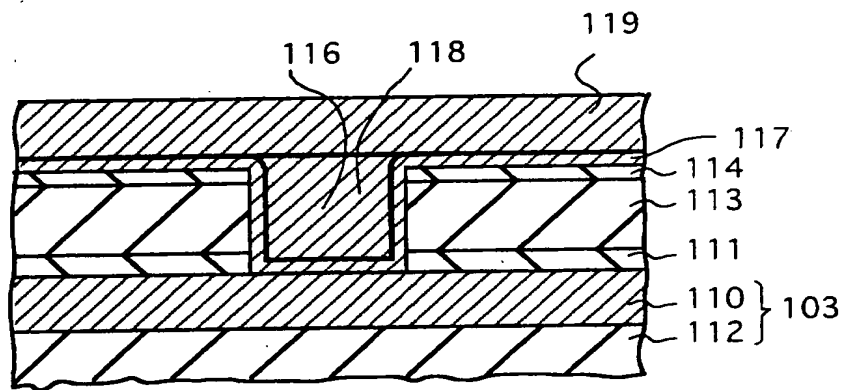
【図 12】



【図13】



【図 1 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 銅配線層中の銅が拡散するのを防ぐことができる新規な半導体装置及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】  $N_2$  又は  $N_2O$  を含む処理ガスをプラズマ化し、該プラズマ化した処理ガスに銅配線層 110 の表面を曝すことにより、該銅配線層 110 の表層部を改質して銅拡散防止層にする半導体装置の製造方法による。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2001-345725
受付番号	50101663039
書類名	特許願
担当官	東海 明美 7069
作成日	平成 13 年 11 月 16 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	390002761
【住所又は居所】	東京都港区三田 3 丁目 11 番 28 号
【氏名又は名称】	キヤノン販売株式会社

【特許出願人】

【識別番号】	391007873
【住所又は居所】	東京都港区港南 2-13-29
【氏名又は名称】	株式会社半導体プロセス研究所

【代理人】

【識別番号】	100091672
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 3 丁目 11 番 7 号山西ビル 4 階 岡本国際特許事務所
【氏名又は名称】	岡本 啓三

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [390002761]

1. 変更年月日	2000年 6月13日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都港区三田3丁目11番28号
氏 名	キヤノン販売株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [391007873]

1. 変更年月日	1990年12月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区港南2-13-29
氏 名	株式会社半導体プロセス研究所